

RELEASE PAPER

Patent number: JP63075199
Publication date: 1988-04-05
Inventor: AOYANAGI SHOJI; SUZUKI HIDEAKI; TAKEDA
SHIYUUICHIROU
Applicant: KANZAKI PAPER MFG CO LTD
Classification:
- **International:** C09J7/02; D21H1/02; D21H5/00
- **European:**
Application number: JP19860214318 19860910
Priority number(s): JP19860214318 19860910

Report a data error here

Abstract not available for JP63075199

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-75199

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)4月5日

D 21 H 5/00

C 09 J 7/02

J K Y
1 0 3

B-7633-4L

A-6770-4J

D 21 H 1/02

A-7633-4L 審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 剝離紙

⑯ 特 願 昭61-214318

⑰ 出 願 昭61(1986)9月10日

⑱ 発 明 者 青 柳 祥 二 兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 神崎製紙株式会社神崎工場内

⑱ 発 明 者 鈴 木 英 明 兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 神崎製紙株式会社神崎工場内

⑱ 発 明 者 武 田 収 一 郎 兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 神崎製紙株式会社神崎工場内

⑲ 出 願 人 神崎製紙株式会社 東京都千代田区神田小川町3丁目7番地

⑳ 代 理 人 弁理士 蓮 見 勝

明 細 書

1. 発明の名称 剝離紙

2. 特許請求の範囲

(1) 基紙の少なくとも片面に下塗り層を介して剝離剤層を設けてなる剝離紙において、該下塗り層の主成分が、下記の単量体組成から成るガラス転移温度-60~20℃の水溶性共重合体であることを特徴とする剝離紙。

(a) 親水性のエチレン性不飽和単量体：

…5~50重量%

(b) (メタ)アクリル酸のアルキルエステル単量体：

…20~95重量%、及び

(c) これらの単量体と共重合可能な他の単量体：

…0~40重量%

(2) 水溶性共重合体が下記の単量体組成から成る共重合体である請求の範囲第(1)項記載の剝離紙。

(a) エチレン性不飽和カルボン酸含有単量体：

…5~40重量%、

(b) (メタ)アクリル酸のC₁₀アルキルエステル単量体：

…50~90重量%、及び

(c) これらの単量体と共重合可能な他の単量体：

…0~40重量%

(3) 下塗り層表面の固有電気抵抗が 1.0×10^{10} Ω以下である請求の範囲第(1)~(2)項記載の剝離紙。

3. 発明の詳細な説明

「産業上の利用分野」

本発明は剝離紙に関し、特にカールの発生がなく、通紙適性、複写適性等に優れた粘着紙を構成することができる剝離紙に関するものである。

「従来の技術」

粘着紙は商業用、事務用、家庭用等非常に広範囲な用途にラベル、シール、ステッカー、ワッペン等として使用されている。この粘着紙の

一般的構成は、表面基材と剥離紙との間に粘着剤をサンドイッチにした状態のものであり、表面基材には紙、フィルム、金属フェイル等が用いられ、剥離紙としてはグラシン紙のような高密度原紙、グレーコート紙、ポリラミ原紙等にシリコン化合物や弗素化合物の如き剥離剤を塗布したものが使用される。また粘着剤としては、溶剤型粘着剤、エマルジョン型粘着剤、ホットメルト型粘着剤等が使用される。

「発明が解決しようとする問題点」

かかる粘着紙では、剥離紙に起因するカールが発生し易い。即ち、粘着紙の一般的な製造工程では剥離原紙に剥離剤を塗布乾燥し、この剥離剤塗布面に粘着剤を塗布乾燥したのち表面基材と貼合わされるため、剥離原紙は剥離剤と粘着剤の塗布工程において二度乾燥されて収縮しており、水分に対する反応性が極めて高くなっている。そのため外部環境の変化等で偏った吸湿、吸水作用が起ると、直ちにカールが発生してしまう。特に、原紙としてグラシン紙のような高伸縮、高密度の

紙を使用した場合には、乾燥時に普通の紙以上に収縮しているため、吸湿、吸水によって起こる繊維の膨潤を吸収すべき空隙が極めて少なく、結果的にカールの発生がとりわけ著しい。

このように剥離紙が原因で発生する粘着紙のカールは、例えば粘着紙に印刷、ダイカット（打ち抜き）、シートカット等の処理を施してラベルやシール等に加工する段階で給紙不良、紙不揃い、印刷ずれ等のトラブルを起こし、また複写機で複写する際には遺紙不良や転写不良を起こすため、作業適性及び品質面において極めて重大な障害となる。

粘着紙のカールを矯正するために、粘着紙をカール方向とは逆の方向に鋭角的に曲げるカールブレーカーの使用、エアーコンディショナーの付設やスチームダンピングを行う方法等が提案されているが、工程の複雑さが伴う上に効果の点でも不十分であり、必ずしも満足すべき結果が得られていないのが現状である。

かかる現状に鑑み、本発明者等は剥離紙に起因

する粘着紙のカールを防止する方法について鋭意研究の結果、剥離紙用の基紙に特定の単量体組成とガラス転移温度を有する水溶性共重合体を主成分とする下塗り層を形成し、しかる後に剥離剤層を設けると、上記の如き難点が極めて効率良く解消されることを見出し、さらに鋭意検討を重ねた結果本発明を完成するに至った。

「問題を解決するための手段」

本発明は、基紙の少なくとも片面に下塗り層を介して剥離剤層を設けてなる剥離紙において、該下塗り層の主成分が、下記の単量体組成から成るガラス転移温度 $-60 \sim -20^{\circ}\text{C}$ の水溶性共重合体であることを特徴とする剥離紙である。

- (a) 親水性のエチレン性不飽和単量体：
… $5 \sim 50$ 重量%
- (b) (メタ)アクリル酸のアルキルエステル単量体：
… $20 \sim 95$ 重量%、及び
- (c) これらの単量体と共重合可能な他の単量体：
… $0 \sim 40$ 重量%

「作用」

本発明において用いられる上記特定の水溶性共重合体を構成する親水性のエチレン性不飽和単量体としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、モノアルキルマレイン酸、モノアルキルイタコン酸、モノアルキルフマル酸等のエチレン性不飽和カルボン酸含有単量体、さらにはビニルスルホン酸ナトリウム、 α -スチレンスルホン酸ナトリウム、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、酸ホスホキシエチルメタクリレートエタノールアミンハーフ塩、3-アリロキシ-2-ヒドロキプロパンスルホン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンスチレン化フェニル硫酸ナトリウム、グリセリンモノアリルエーテルモノスルホコハク酸ナトリウム、メタクリル酸-2-スルホエチルのナトリウム塩、マレイン酸の高級アルコールのモノエステルナトリウム塩、アクリルアミドステアリン酸ナトリウム、ポリエチレングリコールモノアリルエーテル、メトキシポリエチレングリコ

ール(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシエチル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、アクリルアミド、ビニルピロリドン等が挙げられる。

共重合体中に占めるこれらの親水性単量体の割合が全単量体の5重量%未満になると、得られた共重合体の水溶性が不十分となり、逆に50重量%を超えると、乾燥性が不十分となり皮膜も硬くなってカールの改良効果が低下してしまう、その為、これらの親水性単量体は5~50重量%、より好ましくは5~40重量%の範囲で共重合する必要がある。

なお、これらの親水性単量体の中でも、特にアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、モノアルキルマレイン酸、モノアルキルイタコン酸、モノアルキルフマル酸等のエチレン性不飽和カルボン酸含有単量

体が好ましく用いられる。

一方、本発明で用いられる水溶性共重合体を構成する(メタ)アクリル酸のアルキルエステル単量体としては、例えば(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ステアリル等が挙げられる。

共重合体中に占めるこれらの(メタ)アクリル酸のアルキルエステル単量体の割合は、全単量体の20~95重量%の範囲で調節される。

本発明においては、これらの(メタ)アクリル酸のアルキルエステル単量体の中でも、特に(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル等の如くC₄₋₁₀のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステル単量体が好ましく用いられる。

また、本発明で用いられる水溶性共重合体を構成する上記の如き単量体と共重合可能な他の単量体としては、例えば酢酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、(メタ)アクリロニトリル、スチレン、エチレン、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、ジビニルベンゼン、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、メチルグリシジル(メタ)アクリレート、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N,N'-

メチレンビス(メタ)アクリルアミド等が挙げられる。

共重合体中に占めるこれらの共重合可能な他の単量体の割合は、全単量体の0~40重量%の範囲で調節される。

とりわけ、本発明の剥離紙においては、上記の如き親水性単量体5~40重量%、C₄₋₁₀のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステル単量体50~90重量%、(メタ)アクリロニトリルの如き他の単量体0~40重量%を共重合して得られる水溶性共重合体が最も好ましく用いられる。

上記の如き特定の単量体組成から成る水溶性共重合体のガラス転移温度が-60℃より低くなると、皮膜の粘着性が強くなり過ぎ、逆に20℃より高くなると、得られる皮膜が硬くなり過ぎて実用性がなくなってしまう。その為、本発明では-60~20℃、より好ましくは-40~0℃のガラス転移温度を有する水溶性共重合体を選択的に使用されるものである。

なお、共重合体のガラス転移温度(T_g)は本発

明においては下記一般式(1)に基づいて推定される。

$$\frac{1}{T_g} = \sum_{i=1}^n \frac{W_i}{T_{gi}} \quad \dots (1)$$

T_g : 共重合体のガラス転移温度

T_{gi} : 第 i 単量体ホモポリマーのガラス転移温度

W_i : 第 i 単量体の重量分率

本発明において、上記の如き特定の水溶性共重合体は、共重合体中のカルボキシル基を例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、各種の第1級、第2級、第3級アミン等の適当なアルカリ性物質で中和することによって水溶液として使用される。

また、下塗り層として剝離剤の目止め効果を効率良く発揮させるためには、比較的高粘度のものが望ましく、目安として30重量%水溶液の20℃における粘度が500~500,000 cps、より好ましくは1,000~100,000 cps程度になるよう重合を調節するのが望ましい。

なお、本発明で使用される水溶性共重合体の製造方法については、特に限定されるものではなく、

水溶性可塑剤；尿素・ホルムアルデヒド樹脂、メラミン・ホルムアルデヒド樹脂、ポリアミド・ポリアミン・エピクロロヒドリン樹脂、ポリアクリルアミド樹脂等の架橋剤；さらには無機塩；充填剤；消泡剤；濡れ剤；レベリング剤；硬化剤；増粘剤；皮膜形成助剤等を適宜添加することができる。

下塗り水溶液の剝離紙基紙への塗布又は含浸の方法については特に限定されず、例えばエアナイフコーター、ロールコーター、グラビアコーター、バーコーター、ブレードコーター、サイズプレスコーター等の各種装置が適宜使用される。塗布又は含浸の量は、乾燥重量で0.1~20 g/m²程度の範囲で調節するのが好ましく、特に1~10 g/m²程度が望ましい。

なお、本発明の剝離紙においては、かくして形成される下塗り層表面の固有電気抵抗値を $1.0 \times 10^{10} \Omega$ 以下に調節するのが望ましい。固有電気抵抗値が $1.0 \times 10^{10} \Omega$ より大きくなると、例えば粘着紙に構成して静電記録装置等で記録した場

例えば水、溶剤、連鎖移動剤、重合開始剤等の存在下で溶液重合する方法や、連鎖移動剤、重合開始剤、乳化剤（分散剤）等の存在下水系でエマルジョン重合する方法等で製造される。

かくして得られた上記特定の水溶性共重合体は、剝離紙の基紙の少なくとも片面に下塗り層を形成するために水溶液として塗布又は含浸されるが、水溶液の濃度は5~60重量%、好ましくは10~30重量%程度に調節するのが望ましい。

かかる下塗り水溶液中には、本発明の所望の効果を阻害しない範囲で、例えばメチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体、デキストリン、酸処理澱粉、酸化澱粉、架橋澱粉、澱粉エステル、グラフト共重合体澱粉等の澱粉誘導体等の各種の水溶性天然高分子類；エチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ジエチレングリコール等の多価アルコール類、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類等の

合に、静電気の影響で通紙不良や転写不良を起こす恐れがある。

本発明の剝離紙において、基紙としては通常の坪量30~300 g/m²程度、厚さ30~300 μm程度の各種繊維シート類が使用される。

下塗り層の上に塗布される剝離剤については、特に限定されず、各種のシリコン化合物や弗素化合物等が常法に従って塗布される。

かくして得られる本発明の剝離紙は基紙に特定の単量体組成とガラス転移温度を有する水溶性共重合体を主成分とする下塗り層が形成されているため、特にカールの発生が効果的に防止され、通紙適性や複写適性等に優れた粘着紙を構成することができるものである。

なお、本発明の剝離紙を使用して粘着紙を構成する方法については、格別の限定はなく、常法に従って例えば溶剤型粘着剤、エマルジョン型粘着剤、ホットメルト型粘着剤等を使用して塗布、乾燥、調湿等を行って適宜粘着紙に仕上げられる。

「実施例」

以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、勿論これらに限定されるものではない、なお、例中の塗布量、部数、混合割合などは全て固形分で示した。

実施例 1

攪拌機、クーラー、滴下ロート、チッ素吸込管、温度計を付帯する1ℓの四つ口フラスコにイソプロピルアルコール120gと水56gを仕込み、チッ素気流、攪拌下、還流温度まで昇温する。滴下ロートにブチルアクリレート60g、アクリル酸30g、アクリロニトリル9g、N-メチロールアクリルアミド1g、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.5gを仕込み、この均一溶液を2時間要して滴下し、滴下後2時間熟成を行った。

なお、重合及び熟成は還流温度で行い、熟成終了後にフラスコ内容物を60℃に冷却し、水酸化ナトリウム水溶液を添加して中和反応を行った。中和反応終了後、昇温してイソプロピルアルコールを水との共沸により系より除去した。冷却後に濃度を30重量%に希釈して本発明で使用する水

g、メチルメタクリレート78g、ポリエチレングリコールジメタアクリレート2g、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル系乳化剤2.5g、オキシエチレン・オキシプロピレンブロックポリマー系乳化剤2.5g、イオン交換水170gから成る乳化単量体混合液(1)を調製した。

次に、攪拌機、クーラー、滴下ロート、チッ素吸込管、温度計を付帯した2ℓの四つ口フラスコにイオン交換水240gと上記乳化剤の1:1混合物1g、過硫酸カリウム0.4gを仕込み、チッ素置換しながら70℃まで昇温した後(1)の乳化単量体混合液の1/6を滴下した。反応率が90%に達した時点で残りの乳化単量体混合液(1)を2時間かけて滴下して重合させた。滴下終了後70℃で2時間熟成して反応を完結させた。

熟成終了後、フラスコ内容物を60℃に冷却し、水酸化カリウム水溶液を添加して中和反応を行い、反応終了後に攪拌機で強攪拌してヒドロゾルとして本発明で使用する水溶性共重合体を得た。

この水溶性共重合体のガラス転移温度は-28

℃で得た。

得られた水溶性共重合体の粘度は5000cpsであり、ガラス転移温度は-11℃であった。

この水溶性共重合体98重量%にステアリン酸カルシウム2重量%添加して濃度23重量%の下塗り水溶液を調製し、坪量50g/㎡、厚さ65mmの上質紙にバーコーターで乾燥重量が5g/㎡となるように塗布し、150℃で1分間乾燥して剥離基紙を得た。剥離基紙表面の固有電気抵抗は $7 \times 10^8 \Omega$ であった。

この剥離基紙に市販のシリコン剥離剤を塗布、乾燥して本発明の剥離紙を得た。

なお、この剥離基紙の対剥離剤塗工液バリアー性は極めて良好であり、均一な軽剥離性剥離紙が得られた。また、この剥離紙を用いて粘着紙を製造したところ、カールの発生がなく、複写機での通紙適性、複写適性の極めて良好な粘着紙が得られた。

実施例 2

ブチルアクリレート300g、アクリル酸20

gであり、濃度30重量%に希釈した時の粘度は3000cpsであった。

この水溶性共重合体75重量%に酸化澱粉(商品名「エースA」：王子コーン・スターチ社製)水溶液を22重量%添加し、さらにメラミンホルムアルデヒド樹脂(商品名「サイメル350」：三井東圧化学社製)を3重量%添加して濃度25重量%の下塗り水溶液を調製した。

坪量40g/㎡、厚さ55mmの上質紙に上記下塗り水溶液をロールコーターで乾燥重量が3g/㎡となるように塗布し、150℃で3分間乾燥して剥離基紙を得た。剥離基紙表面の固有電気抵抗は $4 \times 10^8 \Omega$ であった。

この剥離基紙に市販のシリコン剥離剤を塗布、乾燥して本発明の剥離紙を得た。なお、この剥離基紙の対剥離剤塗工液バリアー性は極めて良好であり、均一な軽剥離性剥離紙が得られた。また、この剥離紙を用いて粘着紙を製造したところ、カールの発生がなく、複写機での通紙適性、複写適性の極めて良好な粘着紙が得られた。

実施例 3

2-エチルヘキシルアクリレート72g、アクリル酸20g、アクリルアミド8gの単量体混合物を使用した以外は実施例1と同様に重合、脱イソプロピルアルコール、水酸化ナトリウムによる中和反応等を行い、濃度30重量%の水溶性共重合体を得た。この水溶性共重合体のガラス転移温度は -36°C であり、粘度は6000cpsであった。

この水溶性共重合体77重量%にポリエチレングリコール15重量%とエポキシ化合物（商品名「デナコールEX-313」：ナガセ化成工業社製）8重量%添加して濃度23重量%の下塗り水溶液を調製した。

坪量64g/m²、厚さ70mμの上質紙に上記下塗り水溶液をバーコーターで乾燥重量が7g/m²となるように塗布し、150℃で3分間乾燥して剥離基紙を得た。剥離基紙表面の固有電気抵抗は $8 \times 10^8 \Omega$ であった。

この剥離基紙に市販のシリコーン剥離剤を塗布、

この剥離基紙に市販のシリコーン剥離剤を塗布、乾燥して本発明の剥離紙を得た。なお、この剥離基紙の対剥離剤塗工液バリアー性も極めて良好であり、均一な軽剥離性剥離紙が得られた。また、この剥離紙を用いて粘着紙を製造したところ、カールの発生がなく、複写機での通紙適性、複写適性の極めて良好な粘着紙が得られた。

比較例 1

坪量50g/m²、厚さ65mμの上質紙に、下塗り水溶液としてスチレン-マレイン酸共重合体（商品名「スクリプトセット520」：モンサント社製）をバーコーターで乾燥重量が5g/m²となるように塗布し、150℃で1分間乾燥して剥離基紙を得た。

なお、この下塗り水溶液は濃度12重量%、粘度500cpsであり、ガラス転移温度は156℃であった。また、得られた剥離基紙表面の固有電気抵抗は $8 \times 10^8 \Omega$ であった。

この剥離基紙に市販のシリコーン剥離剤を塗布乾燥して剥離紙を得た。剥離基紙の対剥離剤塗工

乾燥して本発明の剥離紙を得た。なお、この剥離基紙の対剥離剤塗工液バリアー性も極めて良好であり、均一な軽剥離性剥離紙が得られた。また、この剥離紙を用いて粘着紙を製造したところ、カールの発生がなく、複写機での通紙適性、複写適性の極めて良好な粘着紙が得られた。

実施例 4

ブチルアクリレート60g、アクリル酸20g、アクリロニトリル20gの単量体混合物を使用した以外は実施例1と同様に重合、脱イソプロピルアルコールを行い、水酸化カリウムで中和して濃度35重量%の水溶性共重合体を得た。この水溶性共重合体のガラス転移温度は -12°C であり、粘度は8000cpsであった。

この水溶性共重合体の濃度を25重量%に希釈して調製した下塗り水溶液を坪量50g/m²、厚さ65mμの上質紙にバーコーターで乾燥重量が5g/m²となるように塗布し、130℃で2分間乾燥して剥離基紙を得た。剥離基紙表面の固有電気抵抗は $6 \times 10^8 \Omega$ であった。

液バリアー性は良好であったが、得られた剥離紙を用いて粘着紙を製造したところ、カールの発生が著しく、複写機での通紙適性、複写適性の極めて悪い粘着紙しか得られなかった。

比較例 2

実施例2において、下塗り単量体成分として2-エチルヘキシルアクリレート396g、アクリル酸4gを用いて乳化共重合体を得た。この乳化共重合体は濃度50重量%、粘度100cps、ガラス転移温度 -67°C であった。

この乳化共重合体をアルカリ化合物で中和せずにそのまま下塗り水溶液として、坪量40g/m²、厚さ55mμの上質紙にバーコーターで乾燥重量が4g/m²となるように塗布し、150℃で2分間乾燥して剥離基紙を得た。得られた剥離基紙表面の固有電気抵抗は $2 \times 10^8 \Omega$ であった。

この剥離基紙に市販のシリコーン剥離剤を塗布乾燥して剥離紙を得たが、剥離基紙の対剥離剤塗工液バリアー性が不充分であり、この剥離紙を用いて製造した粘着紙は剥離不良を起こした。

特許出願人 神崎製紙株式会社